

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

ABSTRACT OF THE INVENTION

The invention refers to the treatment of a current by-product coming from the co-production of styrene and of an oxide alkylene, such as an oxide of propylene passing through via the hydroxide of ethylbenzene, including such treatment hydrogenation of acetophenone to prepare methylbenzylalcohol

CASE FILE COPY

- Wednesday, March 17, 2004 11:28:36AM - Page 1 / 1

1/1 PLUSPAT

(C)QUESTEL-ORBIT

Titles

Original Title (A1) MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN METODO DE COPRODUCCION DE ESTIRE-NO Y DE UN OXIDO DE ALQUI.

Publication information

Patent Number ES461521 A1 19780616 [ES-461521]

Publication Stage (A1) Patent

Patent assignee

Patent assignee (A1) ATLANTIC RICHFIELD CO (US)

Priority information

Priority Details US71576976 19760819 [1976US-0715769]

Application information

Application Data ES46152177 19770810 [1977ES-0461521]

Classification Codes

International Class. (A1) C07C

Update Code

Update Code 2000-08

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

15 ABR. 1978



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO	19 A1
21	4615.71	
22	FECHA DE PRESENTACION	

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
715.769	19.8.1976	estadounidense

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C	

54 TITULO DE LA INVENCION
MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN METODO DE COPRODUCCION DE ESTIRENO Y DE UN OXIDO DE ALQUILENO INFERIOR.

71 SOLICITANTE (S)
ATLANTIC RICHFIELD COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Arco Placa, 515 S. Flower Street, LOS ANGELES, California, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
HAROLD SHALIT Y JAMES E. CONNOR, ambos de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

AMBITO DEL INVENTO

1 El invento se refiere al tratamiento de una corrien
te del subproducto procedente de la coproducción de estireno
y de un óxido de alquileo, tal como óxido de propileno pasan
do por la vía del hidróxido de etilbenceno, incluyendo dicho
5 tratamiento la hidrogenación de la acetofenona para preparar
metilbencilalcohol.

TECNICA ANTERIOR

En la patente a nombre de Grane y Socios número
3.927.120 se describe la hidrogenación de una corriente que
10 contiene acetofenona sobre un catalizador constituido por co
bre sobre óxido de cinc. En la patente de Grane y Socios nú
mero 3.927.121 se describe el perfeccionamiento que consiste
en utilizar un solvente aromático para mejorar esta reacción.
El Ejemplo 34 de la patente a nombre de Kollar n°3.351.635
15 describe la preparación de hidroperóxido de etilbenceno, su
utilización para preparar óxido de propileno y la preparación
del estireno mediante la deshidratación de un alcohol deriva
do de este procedimiento. En la patente a nombre de Skinner y
Socios n° 3.658.928, se describe uno de los varios métodos po
20 sibles para la preparación del estireno mediante deshidrata
ción del metilbencilalcohol, siendo adecuado este método de
Skinner y Socios para cualquier procedimiento de coproducción
de estireno y óxido de propileno.

La coproducción de estireno y de óxido de propileno
25 puede describirse como un proceso general que consiste en:
oxidar el etilbenceno en una corriente que contiene una concen
tración útil de hidroperóxido de etilbenceno; hacer reaccionar
el propileno con el hidroperóxido de etilbenceno para preparar
óxido de propileno y metilbencilalcohol contaminado con subpro
30 ductos que incluyen acetofenona; hidrogenar una corriente de

1 subproducto de acetofenona para obtener una corriente de metil
bencilalcohol; deshidratar esta corriente de metilbencilalco
hol (derivado de la acetofenona) para formar vapor y estireno;
y recuperar el óxido de propileno y el estireno como pr ncipa
5 les coproductos del procedimiento general. Varias modificacio
nes de esta coproducción de estireno y óxido de propileno han
sido llevadas a la práctica de manera industrial en varias par
tes del mundo durante un período de varios años. Durante más
de una década se ha producido una demanda creciente de polioles
10 derivados del óxido de propileno, lo que ha promovido una in
vestigación continua relacionada con métodos de preparación
del óxido de propileno. Como se explica en la patente a nom
bre de Skinner y Socios n°3.658.928, se ha producido igualmen
te un crecimiento en la demanda de estireno, que puede prepa
15 rarse por deshidratación del metilbencilalcohol. Durante va
rios años se ha efectuado una coproducción comercial de esti
reno y óxido de propileno, como coproductos de un procedimien
to que implica la oxidación del etilbenceno en hidroperóxido
de etilbenceno. Una de las fases más complicadas de este pro
20 ceso se refiere a la hidrogenación de una corriente de subpro
ducto que contiene acetofenona para preparar metilbencilalco
hol.

Los costes de explotación reales han superado a ve
ces de manera importante las previsiones relacionadas con la
25 fase de hidrogenación de la acetofenona. Se han utilizado a
veces corrientes de catalizador pastoso. Los cálculos de inge
niería relacionados con la utilización del método de cualquie
ra de las patentes a nombre de Grane y Socios para la hidroge
nación de la acetofenona indican que la velocidad de desacti
30 vación del catalizador es suficientemente rápida para justifi

1 car la inversión de capital suplementaria que es necesaria pa
ra utilizar recipientes de reacción basculantes, con el obje
to de reducir al mínimo el tiempo de paralización que se pro
duce durante el cambio de capa de catalizador para la reacción
5 de hidrogenación de la acetofenona.

Debido a que se han invertido millones de dólares
cada década en el cambio del catalizador de una instalación,
se han producido incentivos continuos para realizar mejoras
suplementarias en la hidrogenación de la acetofenona en metil
10 bencilalcohol. A pesar de los incentivos continuos, los pro
blemas de las velocidades perjudicialmente elevadas de desac
tivación del catalizador de hidrogenación, no han dejado de
preocupar a los ingenieros relacionados con la hidrogenación
de la acetofenona como parte de un proceso general de copro
15 ducción del óxido de propileno y del estireno.

RESUMEN DEL INVENTO

De acuerdo con el presente invento se coproducen
óxido de propileno y estireno en un proceso general en el cual
la corriente del subproducto que contiene acetofenona se some
20 te a extracción con una solución acuosa de hidróxido de sodio
o de material inorgánico alcalino de reacción equivalente,
para eliminar de dicha corriente una pequeña cantidad que con
siste en aquellos componentes orgánicos extraídos preferencial
mente por dicha solución alcalina acuosa y para dejar una
25 corriente de refinado principal que contiene sustancialmente
toda dicha acetofenona. Esta corriente de refinado se lava o
se extrae con agua para retirar por lo menos una parte de los
componentes inorgánicos introducidos por la extracción alcali
na acuosa. La corriente así lavada que contiene acetofenona
30 es conducida a la capa de catalizador y se hidrogena utilizan

1 do métodos del tipo descrito en las dos patentes a nombre de
Grane y Socios mencionadas más arriba. La velocidad de desac
tivación del catalizador es notablemente inferior a la veloci
dad de desactivación del catalizador que se obtiene en ausen
5 cia de dichas operaciones de extracción alcalina acuosa y de
lavado.

El invento se explica más claramente en los siguien
tes modos de realización ilustrativos.

DESCRIPCION DE ALGUNOS MODOS DE REALIZACION

10 Por medio de una serie de experimentos, se han reco
gido datos para clarificar las relaciones pertinentes con el
presente invento, el cual puede entenderse a la luz de esta
información sin que se limite a los detalles de algunos de los
ensayos.

15 Ejemplo 1

Una corriente de subproducto procedente de una ins
talación de coproducción de estireno y de óxido de propileno
ha sido diluida con etilbenceno suplementario para obtener
una materia prima que ha sido analizada, presentando la si
20 guiente composición:

	<u>Porcentaje en peso</u>
acetofenona	37
etilbenceno	43
metilbencilalcohol	17
25 diversas impurezas	<u>3</u>
	100

Se observará que la relación entre acetofenona e im
purezas es tan solo ligeramente superior a 12/1, y que exis
ten más de 20 compuestos entre estas impurezas. Algunos pro
30 yectos de hidrogenación de la acetofenona conducen a la forma

1 ción de un producto que contiene aproximadamente 30% de metil
bencilalcohol y 70% de acetofenona. Estos proyectos no tienen
relación con el presente invento porque la mezcla de 30% de
metilbencilalcohol y 70% de acetofenona no es una corriente
5 de producto sino una parte de la corriente de materia prima.
Estos 30% de MBA en la materia prima constituida por AP pueden
ser atribuidos al hecho de que la materia prima es un subpro
ducto de la coproducción del óxido de propileno y del estire
no. La operación general es una operación en la cual se oxida
10 el etilbenceno en hidroperóxido de etilbenceno, el cual se
hace reaccionar catalíticamente con propileno para formar óxi
do de propileno, y el estireno (derivado de la deshidratación
de las corrientes de araalcánol) así como el óxido de propile
no se recuperan separadamente de la operación de coproducción.

15 Esta materia prima y los vapores, mezclados con hi
drógeno, se vaporizaron y se condujeron a través de una zona
catalítica. El aparato experimental incluía un recipiente de
reacción catalítica dotado de una cámara vertical cilíndrica
de aproximadamente 25,4 mm de alto (10 pulgadas) y aproximada
20 mente 22,2 mm de diámetro (7/8 pulgada) llena con gránulos ci
líndricos, incluyendo una capa de gránulos de catalizador en
tre unas capas superior e inferior de gránulos inertes. La
mezcla de reacción se condujo a través de la capa de cataliza
dor a una velocidad espacial de 2 volúmenes de líquido de ma
25 teria prima por cada volumen de catalizador, por hora. La hi
drogenación de la acetofenona se efectuó a 80 atmósferas
(aproximadamente 1200 libras/pulgada²) manteniendo una rela
ción molar unitaria entre hidrógeno y materia prima de aproxi
madamente 2. De este modo existía aproximadamente un 500% de
30 exceso de hidrógeno con relación a los requisitos estequiomé

1 tricos. La reacción se efectuó durante un período de aproxima
damente 34 horas para facilitar un índice de velocidad de de
sactivación de catalizador. Se mantuvo la temperatura en una
5 temente entre 116°C y 138°C aproximadamente, gama que se des
cribe igualmente como siendo de aproximadamente 127° más o me
nos 11°C. Las partículas de catalizador eran partículas de co
bre sobre óxido de cinc descritas como partículas de cataliza
dor C611 en las patentes a nombre de Grane y Socios. Si no
10 se indica ninguna otra temperatura, se recomienda la tempera
tura de 127°C aproximadamente.

En una operación de control, la materia prima sin
purificación ha sido hidrogenada para producir metilbencilal
cohol con una selectividad de 99% a las 2 horas, y una selec
15 tividad de 92% a las 34 horas. La reducción de 7% de la selec
tividad durante el período marginal de 32 horas indicaba una
velocidad de desactivación del catalizador tan rápida que da
ba lugar a un coste notable de sustitución del catalizador
durante cada década de funcionamiento.

20 De acuerdo con el presente invento, se hizo la ex
tracción de la materia prima con una solución acuosa de hidró
xido de sodio (relación molar de 8 aproximadamente o de 25%
en peso) utilizando aproximadamente 3 ml de agente de extrac
ción por cada 100 ml de materia prima en un embudo separador
25 y agitando la mezcla durante 5 minutos antes de descargar el
líquido extraído del refinado. Esta fase de extracción se re
pitió hasta utilizar un 6% del agente de extracción. El refina
do extraído se lavó dos veces con agua utilizando 3% en volu
men, y el agua ayudó a eliminar los componentes inorgánicos de
30 la materia prima. Se repitieron las operaciones con el embudo

1 de separación y de agitación durante 5 minutos. De este modo,
la extracción acuosa alcalina eliminó aquellos componentes
preferencialmente solubles en el agente de extracción. El la
vado con agua ayudó a eliminar los componentes inorgánicos,
5 (es decir, hidróxido de sodio) introducidos por la fase de ex
tracción. Sustancialmente la totalidad de la acetofenona se
retuvo en la materia prima durante estas cuatro fases de ex
tracción con 3% en volumen de sistema acuoso. La acetofenona
y el metilbencil (igualmente conocido bajo el nombre de alfa-
10 metilbencilalcohol y como fenilmetilcarbinol, así como 1-fenil
etanol) presentan solubilidades muy ligeras aunque medibles
en agua y en sistemas alcalinos acuosos. Por tanto, no exis
ten excesivos peligros de pérdida del producto deseado en ra
zón del contacto con cantidades controladas de sistemas acu
15 sos. Si el mezclado llega a ser tan íntimo como el que se ob
tiene después de 5 minutos de agitación enérgica en un embudo
de separación, la cantidad total de sistemas acuosos (varias
fases de extracción más las sucesivas fases de lavado) estará
incluida en la gama de 3% a 30% aproximadamente del volumen de
20 la materia prima, con lo cual sustancialmente toda la acetofe
nona y todo el metilbencilalcohol se mantienen en el refinado.
Si se utilizan una menor turbulencia y/o tiempos de mezclado
más cortos, se mantendrá en el refinado sustancialmente la to
talidad de la benzofenona y del metilbencilalcohol, utilizando
25 un sistema algo más acuoso.

El refinado extraído y lavado se somete al mismo
tratamiento de hidrogenación catalítica que se describe para
el Control A. Después de dos horas, la transformación de la
acetofenona ha sido del 99,5%, y después de 34 horas esta trans
30 formación ha sido del 98,5% y, por tanto, la pérdida de trans

1 formación ha sido del 1%, es decir aproximadamente la séptima
parte de la pérdida que se observa en ausencia de dicha puri-
ficación extractiva de la materia prima. Este dato permite es-
tablecer que la velocidad de desactivación del catalizador se
5 reduce ventajosamente cuando se emplea dicha purificación ex-
tractiva de la materia prima.

Ejemplo 2

Una corriente de subproducto que contiene acetofeno-
na en una instalación de coproducción de estireno y de óxido
10 de propileno, se conduce a través de ocho zonas agitadas de
un movimiento alternativo, en presencia de un agente de ex-
tracción acuoso y con eliminación centrífuga del agente de
extracción acuoso. El primer tratamiento se hace con 2% de una
solución de hidróxido de sodio con una relación molar 9, y la
15 tercera fase se hace con 2% de una solución de carbonato de
sodio de relación molar 4, mientras que la quinta y la sépti-
ma fases se hacen con 4% de agua desionizada. El refinado se
conduce a un recipiente de reacción de hidrogenación y se tra-
ta con hidrógeno mientras circula a través de una capa de par-
20 tículas de catalizador (cobre soportado por una matriz de óxi-
do de cinc) inicialmente a una temperatura de aproximadamente
116°C, elevándose la temperatura de manera intermitente hasta
138°C durante un período de cuatro meses, indicando así una
velocidad de desactivación del catalizador aceptable, y conser-
25 vando un elevado grado de transformación en MBA.

Ejemplo 3

Se utilizan la corriente de reacción y las fases de
extracción del ejemplo 2 para obtener un refinado que se con-
duce a través de una capa de catalizador constituido por cobre
30 sobre óxido de cinc, que se mantiene bajo una presión de 40

1 atmósferas aproximadamente, y con una relación molar entre hi
drógeno y materia prima de 2 aproximadamente. El rendimiento
de metilbencilalcohol permanece sustancialmente cuantioso du
rante un período de más de tres meses, lo que demuestra una
5 velocidad aceptable de desactivación del catalizador. El ex
tracto acuoso se extrae con diez volúmenes de hexano normal
conduciendo a la recuperación de una fracción orgánica que in
cluye benzaldehído. Se observará particularmente que se recu
pera la mayor parte del hidróxido de sodio, demostrando así
10 que el procedimiento no es principalmente una extracción de áci
dos orgánicos. El componente inorgánico puede ser una sal de
sodio, tal como carbonato de sodio o fosfato de trisodio, o.
un álcali tal como hidróxido de litio o hidróxido de potasio.
La concentración de los componentes inorgánicos que imparten
15 a la solución acuosa un pH alcalino debe ser suficientemente
importante para facilitar dicho pH alcalino, y suficientemente
reducida para mantener el estado líquido del sistema acuoso.
La concentración ponderal de los componentes inorgánicos está
convenientemente situada en la gama de 5% a 25%.

20 Ejemplo 4

Por medio de una serie de ensayos se ha establecido
que la gama de temperaturas de hidrogenación debe estar inclui
da entre 90°C y 150°C, y que la velocidad espacial debe estar
incluida en una gama de 0,2 a 10 LHSV (velocidad espacial hora
25 ria del líquido). Una gama de temperatura de 113 a 138°C pre
senta algunas ventajas importantes, y se expresa a veces esta
gama bajo la forma: $125,5 \pm 12,5^{\circ}\text{C}$. Una velocidad espacial
de $1,25 \pm 0,75$ (en variante 0,5 a 2) LHSV presenta ventajas
importantes.

30 La presión debe mantenerse en el recipiente de reacac

1 ción en la gama de 6 a 150 atmósferas aproximadamente y convenientemente entre 50 y 120 atmósferas aproximadamente.

5 La relación atómica unitaria entre átomos de cinc y átomos de cobre en el catalizador debe estar incluida en la gama de 2 a 8, y convenientemente de 2 a 3. La densidad aparente de las partículas de catalizador es aproximadamente de 1,28 Kg/dm³ y, por tanto, esta densidad es sustancialmente más elevada que la densidad de la mayoría de las partículas de catalizador, aunque representa solamente una fracción de
10 la densidad del óxido de cobre o del óxido de cinc.

15 La reacción molar entre hidrógeno y acetofenona debe estar incluida en la gama de 1:1 a 30:1 y convenientemente en la gama de 2:1 a 5:1. Las descripciones de la técnica anterior relacionadas con catalizadores de óxido de cobre-óxido de cinc facilitan una variedad de catalizadores en tabletas adecuados para ser utilizados en el nuevo método que emplea dicho catalizador en el presente invento. Un catalizador adecuado puede prepararse mezclando una solución acuosa de acetato de cobre y acetato de cinc y tratando la solución mezclada con dióxido
20 de carbono bajo una presión de varias atmósferas para formar una suspensión de un sol acuoso de carbonatos de cinc y de cobre mezclados. Las concentraciones de la solución se controlan de tal manera que la relación atómica entre cinc y cobre sea aproximadamente de 3:1 en el sol. El sol se lava con agua para
25 minimizar el arrastre de los iones acetato. El sol lavado se seca por pulverización con el fin de proporcionar un polvo que consiste en los óxidos de cinc y cobre mezclados con una relación atómica de 3:1. Este polvo se somete a una compresión en una máquina de preparación de tabletas para obtener las
30 tabletas deseadas. Las tabletas se activan con calor en una corrien

1 te de nitrógeno calentado hasta aproximadamente 200°C, y a
continuación a aproximadamente 200°C por medio de una corrien
te de gas que incluye hidrógeno.

Pueden realizarse varias modificaciones del invento
5 sin alejarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

En resumen, la presente patente de invención que se
solicita deberá recaer en las siguientes

REIVINDICACIONES

1. Mejoras introducidas en un método de coproduc
10 ción de estireno y de un óxido de alquileo inferior, en el
cual una corriente de etilbenceno se oxida en hidroperóxido
de etilbenceno, dicho hidroperóxido de etilbenceno se utiliza
para reaccionar con una olefina para preparar una corriente
de un óxido de alquileo inferior, una corriente que contiene
15 metilbencilalcohol se hace pasar a través de una zona de des
hidratación para preparar vapor y estireno, una corriente de
acetofenona que contiene varias impurezas constituye un sub
producto, una corriente conteniendo metilbencilalcohol se pre
para mediante hidrogenación de una corriente que contiene ace
20 tofenona haciendo pasar dicha corriente conteniendo acetofeno
na conjuntamente con hidrógeno sobre una capa de partículas de
catalizador que consiste en óxido de cinc que soporta cantida
des catalíticas de cobre a una temperatura superior a la tem
peratura ambiente y una presión superior a la presión atmosfé
25 rica, dicho estireno y dicho óxido de alquileo inferior se
recuperan por separado como coproductos de la operación, estan
do dichas mejoras caracterizadas por que consisten en:

someter dicha corriente que contiene acetofenona a
una extracción mediante tratamiento con una pequeña cantidad
de una solución acuosa, que incluye componentes inorgánicos

1 que imparten a dicha solución un pH alcalino, con el objeto
de extraer de dicha corriente una cantidad menor de materia
les orgánicos que consisten en aquellos componentes extraídos
preferencialmente por dicha solución acuosa alcalina dejando
5 un refinado principal que contiene sustancialmente toda la di
cha acetofenona,

lavar la corriente de refinado así extraído con una
pequeña cantidad de agua para eliminar una parte de los compo
nentes inorgánicos introducidos por la extracción alcalina y
10 eliminar los materiales extraídos selectivamente por el agua
de lavado, y

someter la corriente así lavada, que contiene aceto
fenona a dicho tratamiento de hidrogenación sobre dicha capa
de partículas de catalizador constituido por cobre sobre óxido
15 de cinc, con el fin de preparar metilbencilalcohol, con lo
cual la velocidad de desactivación del catalizador es inferior
a la que se obtiene en ausencia de estas operaciones de extrac
ción mediante solución alcalina acuosa y de lavado con agua.

2. Mejoras según la reivindicación 1, caracteriza
20 das porque el componente inorgánico es NaOH y la hidrogenación
se realiza a 80 atmósferas aproximadamente, con una temperatu
ra de 127°C aproximadamente, y a una velocidad espacial de
aproximadamente 2 LHSV.

3. Se reivindica por último como objeto sobre el
25 que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN METODO DE COPRODUCCION DE ESTIRE-
NO Y DE UN OXIDO DE ALQUILENO INFERIOR.

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas
mecanografiadas.

Madrid, 10 agosto 1.977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



5

10

15

20

25

30

